

페치니법에 의한 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ 형광체의 제조와 발광 특성

이진화 · 안병철 · 진상배 · 이동규[†]

충북대학교 공업화학과
(2006년 2월 20일 접수 ; 2006년 8월 11일 채택)

Preparation and Luminescence Properties of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ Phosphors by Pechini Method

Jin-Hwa Lee · Byung-Chul Ahn · Sang-Bae Jun · Dong-Kyu Lee[†]

Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

(Received Feb. 20, 2006 ; Accepted Aug. 11, 2006)

Abstract : $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$, phosphors for plasma display panel(PDP), were prepared by Pechini method which use yttrium chloride, gadolinium chloride, and europium oxide as starting materials. This method is a different way to the synthesis of europium(Eu)-doped phosphors, and it consists of the formation of a polymeric resin obtained by polyesterification between metal chelate compounds and a polyfunctional alcohol. This needs lower temperature than solid-state synthetic method. The prepared $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ phosphor particles had spherical shape and coherence. The luminescence intensity of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ phosphor particles increased according to the increase of gadolinium(Gd) content(to 0.8mol%), and $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ phosphors had the highest luminescence intensity under vacuum ultra violet(VUV) excitation. The optimum concentration of Eu in the phosphor and optimum calcination temperature was 3wt% and 1100°C. The prepared phosphors were consist of particle, and its size was between 100nm and 150nm. Among the different polyfunctional alcohols, diethylene glycol(DEG) improved the luminescence intensities of phosphors more than other additives. The Pechini method proved that it is demonstrated to be suitable for the synthesis of phosphors used in PDP.

Keywords : phosphor, luminescence, $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$, plasma display panel(PDP).

1. 서론

최근에 형광체라 불리는 물질은 우리 주변에서 넓은 범위에서 찾아볼 수 있다. 그 대표적인 예로써 CRT (cathode ray tubes)와 PTV

(projection televisions), PDP (plasma display panels) 등이 있다. 형광체는 처음에 1603년에 이탈리아의 한 연금술사에 의해 제조되었다. 태양광에 의해 발광을 하였고, $BaSO_4$ 물질일 가능성이 높다고 판단하고 있다. 현재 이러한 형광체의 제조 기술과 진공 기술 및 전자 광학의 발전이 CRT의 개발에 이르게 되었던 것이다

[†]주저자 (e-mail:dklee@chungbuk.ac.kr)

[1,2]. 그러나 최근에는 차세대 디스플레이로서 PDP가 많은 각광을 받고 있다. PDP는 기체 방전 시에 생기는 플라즈마로부터 나오는 빛을 이용하여 문자 또는 그래픽을 표시하는 소자이다. 즉 Xe를 포함한 가스의 방전으로 플라즈마가 발생하고 진공 자외선(vacuum ultra violet, 140,172nm)을 형광체가 흡수한 후에 바닥상태로 되돌아오면서 발광이 이루어지는 원리이다. 이 장치에 가장 중요한 요소로서 형광체가 사용되는데, 이러한 형광체는 고 휘도와 높은 명암비, 긴 수명, 짧은 잔광 시간, 높은 색 순도 등의 여러 가지 요건을 갖추어야만 한다[3]. 형광체를 제조하는 방법은 고상법, 액상법 및 기상법 등의 다양한 방법이 사용되었으며 상용의 형광체 제조에는 주로 고상법이 응용되고 있다. 그러나 고상법은 반응 조건이 까다롭고 열처리 시에 매우 높은 온도가 필요하며, 반복적인 열처리와 분쇄 공정을 거쳐야 한다. 복잡한 공정으로부터 형광체 입자의 표면의 손상이 있을 수 있으며, 이는 형광체 결정성에 상당한 영향을 주게 되어 결국에는 형광체의 발광 특성이 현저하게 떨어지는 결과를 가져오게 된다[4,5]. 고상법의 단점을 극복하고자 하는 노력으로 액상법과 초음파 분무 열분해법 등의 새로운 방법으로 형광체를 제조하는 연구가 많이 진행되어 많은 성과를 낳았다[6,7]. 현재 PDP 장치에 응용되는 형광체로서는 europium (Eu)이 도핑된 $Y_2O_3:Eu$ 형광체와 $YGdBO_3:Eu$ 형광체가 있다. 특히 $YGdBO_3:Eu$ 형광체는 발광 효율이 높고 발광색이 매우 우수하다는 특징이 있으나 색 순도가 떨어지고 잔광 시간이 길다는 단점이 있다. 따라서 $YGdBO_3:Eu$ 형광체보다 안정하고 더 좋은 색 순도를 갖는 형광체로서의 특성이 매우 우수한 형광체를 개발하는 데에 많은 노력을 기울이고 있다[8,9]. 일례로 페치니 방법이 있는데 본 방법은 원래 산화물 전극을 만드는 데에 사용되는 주 방법이다[10]. 졸-겔법을 페치니가 응용한 방법으로써 hydroxycarboxylic acids와 금속 이온과의 제조에 의한 다 염기의 킬레이트 화합물로 시작된다. 이 킬레이트 화합물은 다가 알코올과 함께 폴리에스테르화를 통하여 중간체인 수지를 형성하고, 비교적 낮은 온도에서 소성하여 유기물 및 불순물 등을 제거하여 Eu이 도핑된 산화물을 만들게 되는 것이다. 이 방법으로 형광체를 제조하면 매우 높은 순도의 형광체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 분자 수준

으로 용액 내에서의 반응이 진행되어도 균일한 조성의 형광체를 얻을 수 있으며, 다른 방법들에 비해 비교적 낮은 온도에서 제조할 수 있어 복잡한 구조의 형광체도 제조할 수 있다 [11,12].

본 연구에서는 페치니법을 이용하여 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ 형광체를 제조하였다. 모체의 몰비, 소성온도, 그리고 부활제의 도핑 농도를 변화시켰으며, 폴리에스테르화를 형성하는 물질인 다양한 다가 알코올을 사용하여 형광체를 제조하였다. 제조된 형광체는 표면 입자의 특성과 발광 세기 등을 분석하였으며, 각각의 경우에 최적의 특성을 갖는 형광체 제조 조건을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 제조방법

높은 휘도의 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ 형광체를 제조하기 위해 모체의 몰비를 변화시켜 형광체를 제조하였다. $Y_2O_3:Eu$ 형광체를 제조한 후 gadolinium (Gd)의 몰비를 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0mol%로 변화시켜 제조하였고 부활제의 농도에 대한 형광체의 발광 특성을 조사하기 위해 Gd의 몰비를 0.8mol%로 고정시킨 후, Eu의 농도를 1, 3, 5, 7, 9wt%로 변화시켜 제조하였다. 그리고 소성 온도가 형광체의 발광 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Gadolinium의 몰비를 0.8mol%, Eu의 도핑 농도를 5wt%로 고정하고, 소성 온도를 900, 1000, 1100, 1200°C로 변화시켜 제조하였다. 그 후 폴리에스테르화 반응을 이루는 다가 알코올을 다른 물질로 변화시켜 제조하였다.

Fig. 1에 도시화한 바와 같이 제조 방법은 출발 물질들을 각각의 용매에 용해시킨 후 혼합하여 교반하였고, 킬레이트화를 형성하기 위해서 citric acid를 첨가하고 폴리에스테르화 반응을 위해서 다가 알코올을 첨가하였고 반응이 원활히 이루어지기 위해 용액 상태에서 충분한 교반을 하였고, 남아있는 수분 및 불순물을 제거하기 위해서 80°C에서 24시간 동안 건조하였다. 소성을 한 후에 시료를 얻어 그 특성을 분석하였다.

Table 1은 본 실험에서 제조한 형광체의 제조조건을 나타내 주는 것으로 YG-1~YG-6은

모체의 몰 비를 변화, YG-7~YG-10은 부활제의 농도를 변화, YG-11~YG-13은 소성온도를 변화시켰다. 마지막으로 YG-14~YG-17은 다양한 다가 알코올을 변화시켜 형광체를 제조하였다.

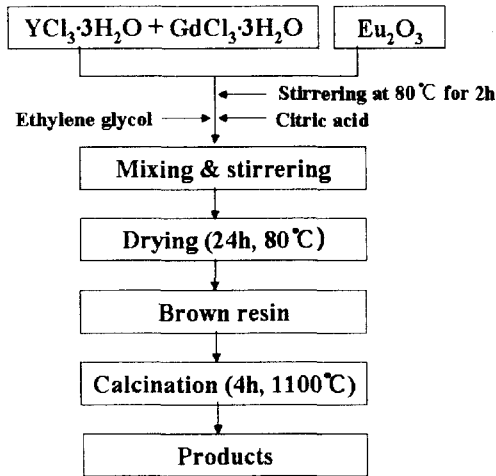


Fig. 1. Preparation procedure of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ red phosphors.

2.2. 분석방법

제조된 형광체의 결정상을 확인하기 위해 Rigaku사의 Model No. RTP300RC 인 X-Ray Diffraction (XRD)으로 5~80°의 회절 각 범위에서 분석을 행하여 결정구조를 확인하였다. 그리고 부활제가 모체에 도핑이 되었는지를 확인하기 위해서 Hitachi사의 Model No. Sigma-MS2인 Energy Dispersive Spectrometer (EDS)를 이용하여 제조된 형광체의 화학 성분을 조사하였다. 형광체의 입자 크기와 표면의 형태는 Hitachi사의 Model No. LEO-1530FE인 Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM)을 사용하여 확인하였으며, 형광체의 발광 특성은 Milton Roy사의 진공 자외선 분광광도계 Model No. 3000 Array로 진공 자외선 영역을 147nm 파장으로 하여 형광체에 입사시킨 후 방출되는 발광 파장과 강도를 분석하였다.

Table 1. Formulation of Reaction Material for $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ Phosphors

NO	Y / Gd (mole ratio)	Eu ₂ O ₃ (wt%)	CA*/PA* (wt%)	Temp. (°C)	Variables
1	2.0 / 0.0	5	0.5 / 0.5 ^{a)}	1100	Host Lattice
2	1.6 / 0.4				
3	1.2 / 0.8				
4	0.8 / 1.2				
5	0.4 / 1.6				
6	0.0 / 2.0				
7	1.2 / 0.8	1	0.5 / 0.5 ^{a)}	1100	Activator
8		3			
9		7			
10		10			
11	1.2 / 0.8	5	0.5 / 0.5 ^{a)}	900	Temperature
12				1000	
13				1200	
14	1.2 / 0.8	5	0.5 / 0.5 ^{b)}	1100	Additive
15			0.5 / 0.5 ^{c)}		
16			0.5 / 0.5 ^{d)}		

a)Ethylene glycol, b)Diethylene glycol, c)Glycerol, d)1,5-Pentandiol.

3. 결과 및 고찰

3.1. EDS 분석

Fig. 2는 Eu이 도핑 된 형광체의 화학성분을 확인하고자 시행한 EDS의 분석 결과이다. 형광체 모체의 주성분인 Y과 Ga의 특성 피크들이 출발물질의 물질량 (Y/Gd 1.2/0.8mol) 정도로 관측되었으며 부활제로 사용된 Eu의 특성 피크가 관찰되어 Y과 Gd로 이루어진 모체에 Eu 도핑이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

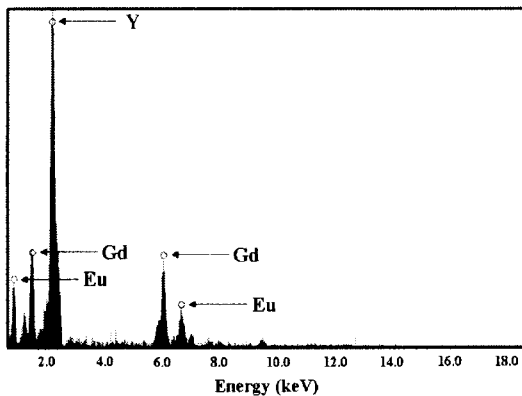


Fig. 2. EDS result of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ phosphors.

3.2. Y/Gd의 몰 비에 따른 X-선 회절분석

Fig. 3은 페치니법으로 제조된 형광체의 모체의 몰 비(Y/Gd)에 따른 X-ray 회절 패턴의 결과를 나타낸 것으로 제조된 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ 형광체의 회절 피크인 (222), (400), (440) 그리고 (622)는 표준 X-선 회절 데이터인 JCPDS 카드와 일치함을 확인하였다. 그러나 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체의 회절 피크는 나머지 형광체와 다른 피크를 나타내는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체가 $Y_2O_3:Eu$ 의 입방정계 결정구조와 달리 단사정계의 결정구조를 나타낸다는 것을 보여준다. 본 실험 결과에서도 Y의 몰 비가 증가하면서 단사정계 결정구조에서 입방정계 결정구조로 변화하는 것을 확인하였고, Gd의 몰 비가 0에서 0.8mol%까지 증가하면 결정성이 증가하고, 그 이후에는 감소하는 것을 확인하였다. 이는 Gd의 몰 비가 0.8mol%일 때, 최적 비율이며, 그 이후에는 입방정계 결정구조보다 단사정계 결정구조의 특성이 강하

게 나타나 결정성이 떨어진다고 사료된다.

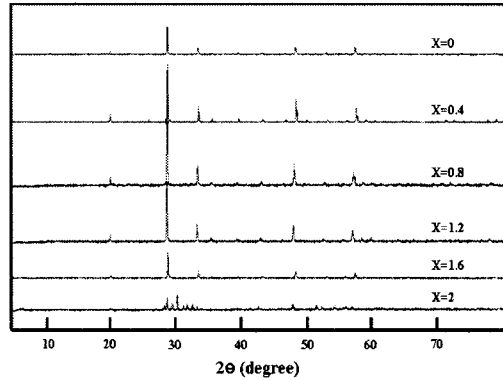


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ phosphors.

3.3. Y/Gd의 몰 비에 따른 입자 변형

Fig. 4는 Y과 Gd의 몰 비에 따른 형광체의 입자 크기와 표면 상태를 확인하기 위한 SEM 분석 결과이다. Gd의 몰 비가 0.8mol%일 때 입자의 표면 상태 및 크기의 균일성이 매우 우수함을 확인할 수 있었고, 입자의 크기는 약 100~150nm로 나타났다. Gd의 몰 비가 0.8mol%까지 증가하면서 입자가 점점 구형을 이루며, 비 응집적이고 크기 및 분포가 균일해지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Gd의 몰 비가 0.8mol% 이상 증가하면, 입자의 크기가 커지며 점점 구형을 이루지 못하고 입자들 사이의 응집성이 증가하여 균일성도 상실하는 것을 관찰할 수 있다.

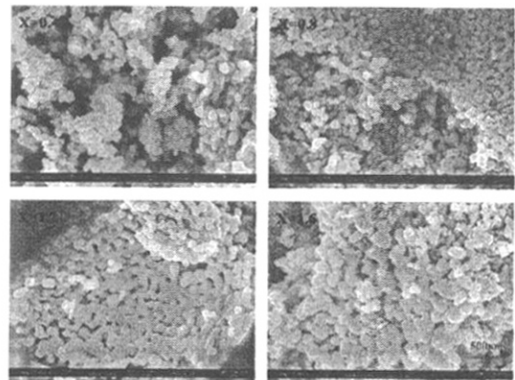


Fig. 4. SEM images of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ phosphors ($\times 20,000$).

3.4. Y/Gd의 몰 비에 따른 발광 특성

Fig. 5는 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ 형광체의 모체인 Y과 Gd의 몰 비에 따른 발광 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 612nm의 파장에서 주 발광 피크를 나타내어 제조한 형광체가 적색이 나타나는 것을 확인하였다. 또한 앞의 X-ray 회절 패턴의 결과와 SEM 이미지의 결과와 마찬가지로 발광 특성에서도 같은 결과가 나타났다. 즉, Gd의 몰 비가 0.8mol%일 때 발광 세기가 가장 강하게 나타났고, Gd의 몰 비가 0에서 0.8mol%까지 발광 세기가 증가하는데 반하여, 그 이상이 되면 오히려 발광 세기가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Y과 Gd의 이온 반경의 차이로 인하여 일어나는 결정의 붕괴에 따르는 결과이다. 그리고 단일 모체를 사용하여 형광체를 제조한 경우에는 $Y_2O_3:Eu$ 형광체가 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체보다 높은 발광 세기가 나타난다는 것을 확인하였다.

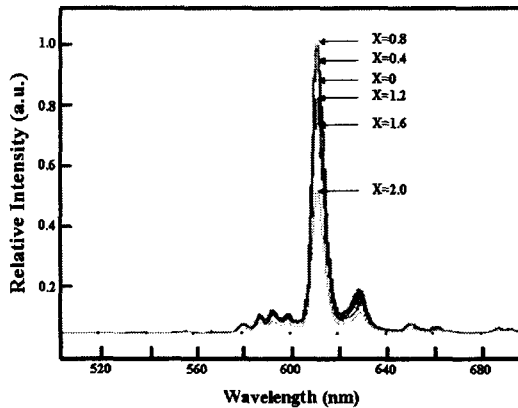


Fig. 5. PL spectra of $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ phosphors.

3.5. Eu의 도핑 농도에 따른 발광 특성

앞의 실험 결과에 따라 Gd의 몰 비를 0.8mol%로 고정시킨 후, Eu의 도핑 농도에 따른 발광 특성을 알아보기 위하여 Eu의 농도를 1, 3, 5, 7, 9wt%로 각각 변화시켜 형광체를 제조하였다. Fig. 6은 Eu의 도핑 농도에 따른 발광 스펙트럼 결과를 나타내었다. Eu의 도핑 농도에 관계없이 모두 612nm에서 주 발광 피크가 관찰되고 있으며, 특히 Eu의 도핑 농도가 3wt%일 때 최대의 발광 세기가 나타났으나 도핑 농도가 3wt% 이상이 될 경우, 오히려 발광 세기가 감소하는 경향을 관찰하였는데, 이는 많

은 Eu의 도핑 농도에 따라 부활체의 여기가 일어나기 전에 다시 도핑이 이루어짐으로써 발생하는 농도변화에 따른 소광현상으로 판단된다 [13].

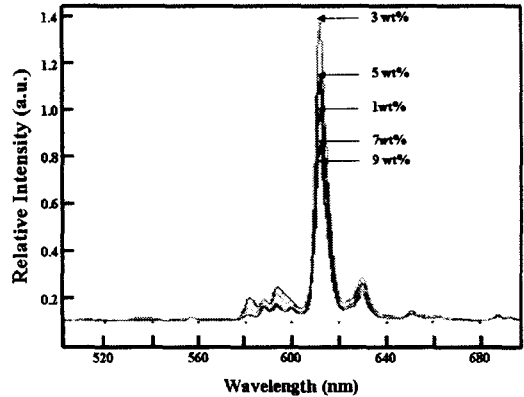


Fig. 6. PL spectra of $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ phosphors with different amount of activator.

3.6. 소성 온도에 따른 입자 변형

형광체의 입자가 소성 온도에 어떠한 영향을 받는지 확인하기 위해 Gd의 몰 비와 Eu의 도핑 농도를 각각 0.8mol%와 3wt%로 고정시킨 후, 소성 온도를 900, 1000, 1100 그리고 1200°C로 변화시켜 형광체를 제조하였다. Fig. 7은 소성 온도를 변화시켜 제조한 입자들의 SEM 결과이다. Fig. 7(a)의 900°C의 경우에는 입자의 형성이 거의 이루어지지 않았음을 확인할 수 있고, Fig. 7(b)의 1000°C부터 입자가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 입자가 구형을 형성하였고, 크기 분포도 대체적으로 균일하지만 약간의 입자 상호간의 응집이 일어났음을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 7(c)와 같이 온도가 1100°C로 증가하면서 입자의 크기가 증가하였고, 입자들이 더욱 균일해지고 뭉치지 않는 결정을 형성함을 알 수 있었다. 이때의 입자의 크기는 100nm였다. Fig. 7(d)는 1200°C에서 소성한 형광체의 표면 구조인데, 입자의 크기가 120~150nm로 증가하였고 구형에서도 많이 벗어나고 균일성도 떨어지며, 입자끼리의 응집 현상이 두드러지게 나타나 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 이유는 소성 온도가 높아지면서 입자 상호간의 반응이 활발해지면서 일어나는 현상 때문이다.

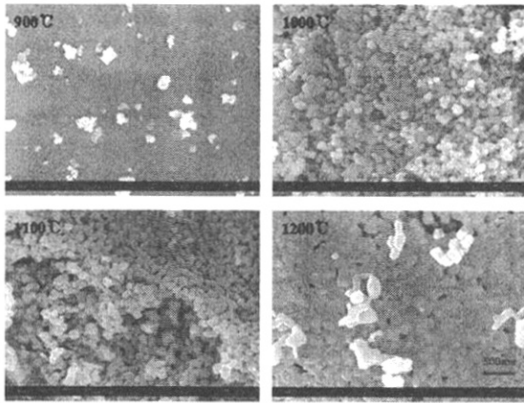


Fig. 7. SEM images of $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ phosphors with different calcination temperature ($\times 20,000$).

3.7. 소성 온도에 따른 발광 특성

Fig. 8은 소성 온도에 따른 형광체 입자의 발광 스펙트럼 결과이다. 이것은 소성 온도와 관계없이 Eu의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의한 612nm의 파장에서 최대의 피크를 나타내고 있다. 또한 소성 온도가 증가하면서 발광 세기로 증가하지만, 최대의 발광 세기를 나타내는 1100°C 이후에는 발광 세기가 현저하게 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 소성 온도가 증가하면서 결정성이 우수해질 뿐만 아니라, 입자 표면에서의 산란이 감소하기 때문이다[14,15]. 그러나 1100°C 이상에서 발광 세기가 감소하는 것은 입자 상호간 반응이 활발해져서 입자간의 응집이 생기고, 결정이 붕괴되었기 때문이라고 판단된다.

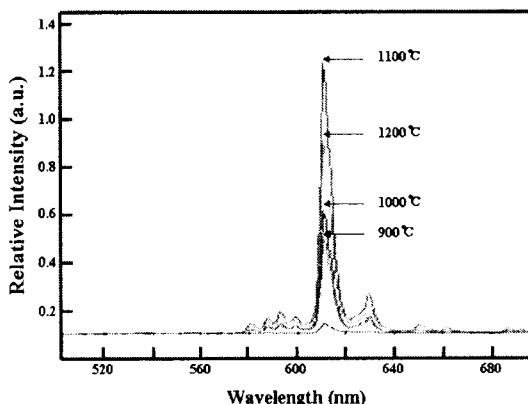


Fig. 8. PL spectra of $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ phosphors with different calcination temperature.

3.8. 다가 알코올의 변화에 따른 입자 변형

본 실험의 제조에서 주된 과정의 하나인 폴리 에스테르화를 진행시키기 위해 citric acid와 ethylene glycol을 사용하였다. 그래서 다른 실험에서는 볼 수 없었던 내용을 실험해보고져 ethylene glycol을 다양한 물질로 변화시켜 형광체를 제조하였다. Fig. 9는 다가 알코올을 다른 물질들로 대체하여 제조한 형광체 입자에 대한 SEM 결과이다. Fig. 9(a)의 diethylene glycol의 경우와 Fig. 9(c)의 ethylene glycol의 경우가 입자의 형태가 더 우수함을 확인하였다. 그리고 SEM의 결과에서 Fig. 9(b)의 1,5-pentandiol의 경우 입자의 형태는 좋지 않지만, 발광 특성에서 우수한 성질을 나타내는 것을 관찰할 수 있다. 이는 형광체 입자의 발광 효율을 결정하는 중요한 요인이 단지 결정성에만 국한되어 있지 않고, 입자의 화학적 구성, 입자의 크기와 배열, 그리고 입자 모형의 최적화 등의 여러 가지 요인이 있기 때문이라고 사료된다[16].

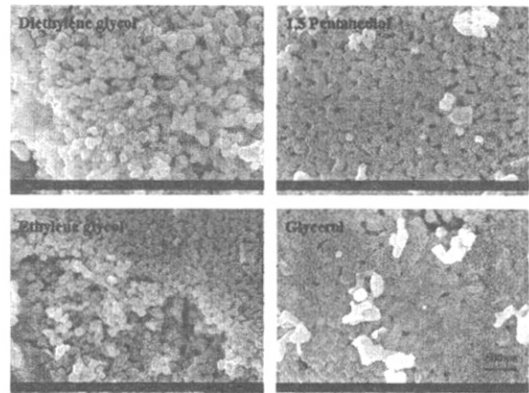


Fig. 9. SEM images of $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ phosphors with different additive ($\times 20,000$).

3.9. 다가 알코올의 변화에 따른 발광 특성

Fig. 10은 다양한 다가 알코올의 변화에 따른 발광 스펙트럼 결과이다. Ethylene glycol 대신에 glycerol, 1,5-pentandiol 그리고 diethylene glycol을 사용하여 형광체를 제조하였다. 특히, diethylene glycol의 경우에는 기준 물질이었던 ethylene glycol보다 약 2배 이상의 발광 세기를 나타냈고, 1,5-pentandiol을 사용

하여서도 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 여러 개의 -OH기를 포함하고 있는 다가 알코올을 사용하여 citric acid와 폴리에스테르화를 진행시킬 수 있다면 페치니법으로 형광체 입자를 제조할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

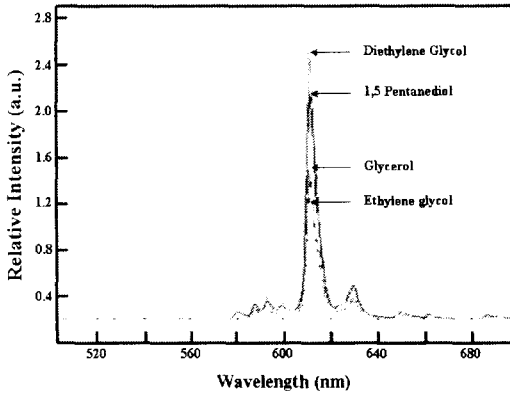


Fig. 10. PL spectra of $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ phosphors with different additive.

4. 결론

페치니법으로 Y/Gd 모체의 몰 비와 부활제의 도핑 농도, 소성 온도 그리고 주요 반응인 폴리에스테르화의 물질을 변화시켜 $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ 형광체를 제조하였고, 발광 특성과 입자 표면 및 구조를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 형광체는 반응 조건에 관계없이 612nm에서 발광 주 피크를 형성하였으며, 이는 Eu의 $^3D_0 \rightarrow ^7F_2$ 의 전이에 기인한다. 모체(Y/Gd)의 몰 비는 1.2/0.8일 때, 즉 $Y_{1.2}Gd_{0.8}O_3:Eu$ 형광체가 다른 형광체들과 비교했을 때 가장 우수한 발광 세기와 구형의 입자 형상을 나타내었다.
2. Eu의 도핑 농도가 3wt%일 때의 형광체가 최적의 발광 특성을 나타냈으나, 그 이상의 농도에서는 농도 소광 현상이 나타났으며, 소성 온도는 고상법에 비해 낮은 1100℃ 온도에서 가장 우수한 발광 특성을 갖는 형광체가 제조되었다.
3. 다양한 다가 알코올을 사용하여 형광체를 제조하였으며, 특히 diethylene glycol의 경우 기준물질인 ethylene glycol보다 발광 세기가

약 2배 증가하였다.

참고문헌

1. R. Feldman, L. Talley, M. Rojas, T. Vold, and J. A. Woollam, Upper Limit for Magnetoresistance in Silicon Bronze and Phosphor Bronze Wire, *Cryogenics*, **17**, 31 (1997).
2. B. M. J. Smets, J. G. Verlijdsdonk, and J. Rutten, The Jahn-Teller Effect in the Excitation and Emission Spectra of $Ba_6Y_2Al_4O_{15}:Sn^{2+}$ and $Ba_2YAlO_5:Sn^{2+}$, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 431 (1989).
3. S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul, and J. M. Tarascon, Synthesis and Electrochemical Properties of Numerous Classes of Vanadates, *J. Power Sources*, **81**, 79 (1999).
4. J. Livage, Optical and Electrical Properties of Vanadium Oxides Synthesized from Alkoxides, *Coord. Chem. Rev.*, **190**, 391 (1999).
5. M. Wiegel, M. H. J. Emond, E. R. Stobbe, and G. Blasse, Luminescence of Alkali Tantalates and Niobates, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 773 (1994).
6. E. J. Nassar and O. A. Serra, Solid State Reaction between Europium III Chloride and Y-Zeolites, *Mater. Chem. Phys.*, **74**, 19 (2002).
7. O. A. Serra, S. A. Cicillini, and R. R. Ishiki, A New Procedure to Obtain Eu^{3+} Doped Oxide and Oxosalt Phosphors, *J. Alloy. Compd.*, **303**, 316 (2000).
8. S. A. Cicillini, P. S. Calefi, C. R. Neri, E. J. Nassar, and O. A. Serra, Use of Polymeric Resin in the Formation of SiO_2 Hybrid Gels, *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 1 (1999).
9. H. Yamamoto and S. Okamoto, Efficiency Enhancement by Aluminum Addition to some Oxide Phosphors for Field Emission Display, *Display*, **21**, 93 (2000).
10. M. L. Pang, J. Lin, Z. Y. Cheng, J. Fu, R.

- B. Xing, and S. B. Wang, Patterning and Luminescent Properties of Nanocrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor Films by Sol-Gel Soft Lithography, *Mater. Sci. Eng.*, **100**, 124 (2003).
11. L. Sun, J. Yao, C. Liu, C. Liao, and C. Yan, Rare Earth Activated Nanosized Oxide Phosphors Synthesis and Optical Properties, *J. Lumines.*, **87**, 447 (2000).
 12. G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison, Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 179 (1999).
 13. W. W. Zhang, W. P. Zhang, P. B. Xie, M. Yin, H. T. Chen, L. Jing, Y. S. Zhang, L. R. Lou, and S. D. Xia, Optical Properties of Nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ Depending on Its Odd Structure, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 588 (2003).
 14. T. Minami, M. Yamazaki, T. Miyata, Y. Kobayashi, and T. Shirai, A New Thin-Film Phosphor Using Multi-component Oxides Composed of Y_2O_3 and GeO_2 , *Thin Solid Films*, **411**, 161 (2002).
 15. S. S. Yi, J. S. Bae, K. S. Shim, J. H. Jeong, H. L. Park, and P. H. Holloway, Photoluminescence Behavior of $ZnGa_2O_4-xSe_x:Mn^{2+}$ Thin Film Phosphors, *J. Cryst. Growth*, **259**, 95 (2003).
 16. K. A. Hyeon, S. H. Byeon, J. C. Park, D. K. Kim, and K. S. Suh, Highly Enhanced Photoluminescence of $SrTiO_3:Pr$ by Substitution of $(Li_{0.5}, La_{0.5})$ Pair for Sr, *Solid State Commun.*, **115**, 99 (2000).